مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۲، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۹۱

رسانندگي الكتروني سيم‌هاي مولكولي پلي‌پيرول (PPy) و ظهور پديدة فانو رزونانس

محمد مرداني[۱] و سونيا انصاري[۲]

۱. گروه فيزيك، دانشكدة علوم پايه دانشگاه شهركرد، شهركرد
۲. مركز پژوهشي فناوري نانو، دانشگاه شهركرد، شهركرد
پست الكترونيكي: mohammad-m@sci.sku.ac.ir

(دريافت مقاله: ۱۳۹۰/۹/۱۲ ؛ پذيرش: ۱۳۹۰/۱۲/۶)

چكيده

در اين مقاله رسانندگي الكتروني يك بسپار پلي‌پيرول (PPy) متصل به دو هادي فلزي در رهيافت بستگي قوي و به روش تابع گرين بررسي شده است. در ابتدا ساختار پلي‌پيرول را به كمك روش بازبهنجارش، به يك ساختار يك بعدي تبديل كرده، سپس رسانندگي آنرا برحسب طول بسپار، انرژي پرش اتصال با هادي‌ها به دست آورده‌ايم. نتايج نشان مي‌دهد كه در نواحي گاف، با افزايش طول و كاهش انرژي پرش اتصال‌ها، رسانش الكتروني كاهش مي‌يابد و هر چه اندازهٔ گاف انرژي بزرگ‌تر شود، تونل‌زني الكترون سخت‌تر صورت مي‌گيرد. همچنين در ناحية تشديدي به دليل وجود اتم نيتروژن در ساختار حلقوي بسپار پديدهٔ فانو رزونانس مشاهده مي‌شود. بعلاوه مي‌توان با اتصال يك عامل شيميايي به اتم نيتروژن انرژي جايگاهي آنرا طوري تغيير داد كه در انرژي فرمي سامانه، بسپار رفتار فلزي از خود نشان دهد.

واژه‌هاي كليدي: پلي‌پيرول، رسانش، بستگي قوي، بازبهنجارش، تابع گرين

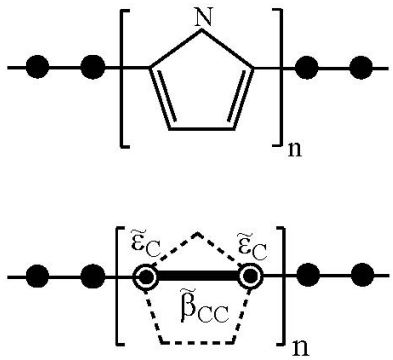
۱. مقدمه

بسپارهای همیوغ را می‌توان نیم‌رساناهایی با یک نوار ظرفیت پر و یک نوار رسانش خالی در نظر گرفت. این نوارها به وسیله یک گاف انرژی از هم جدا می‌شوند. ناخالص‌سازی می‌تواند نوارهای جدیدی در گاف انرژی ایجاد کند. این نوارهای جدید امکان حرکت الکترون‌ها و افزایش رسانندگی را فراهم می‌کند. محرک‌های نانومقیاس اجزای ضروری نانوالکترومکانیکی و نانوروبات‌ها در آینده هستند و انتظار می‌رود که گسترهٔ اصلی پیشرفت در زمینهٔ نانوفناوری باشد. بنابراین پلی‌پیرول (PPy) کاندیدای مناسبی برای ساخت محرک‌های نانومقیاس به شمار می‌آید [۱]. پلی‌پیرول، بسپاری هوشمند است که حجم خود را بر اساس حالت‌های اکسایش در فرآیندهای ناخالص‌سازی تغییر می‌دهد. در صورت کاهش غلظت ناخالصی، بسپار رسانای پلی‌پیرول عایق می‌شود. همچنین PPy بسپار رسانایی است که یک نوار رسانشی غیرتبهگن در حالت پایه خود دارد. انتقال بار هم از طریق حرکت الکترون در امتداد تک‌پاره‌های زنجیرهٔ بسپاری و هم پرش بارها از یک تک‌پاره به تک‌پارهٔ دیگر رخ می‌دهد.

از سال ۲۰۰۶ تحقیقات زیادی بر روی باتری‌های شیمیایی قابل شارژ بر پایهٔ پلی‌پیرول آغاز شد. همچنین پلی‌پیرول، به عنوان یکی از مواد اولیهٔ ماهیچه‌های مصنوعی در سال‌های اخیر مورد مطالعات بسیاری قرار گرفته‌اند [۱]. به طور کلی بسپارهای همیوغ به عنوان رساناهای یک بعدی معرفی می‌شوند [۲و۳]. در این پژوهش به بررسی خواص ترابرد الکترونی یک نانوسیم پلی‌پیرول متناهی در رهیافت بستگی قوی پرداخته می‌شود.

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۱. (الف) یک یاختهٔ پلی‌پیرول (PPy) و (ب) بسپار یک بعدی بهنجار شدهٔ شکل (الف). در این شکل، n تعداد حلقه‌ها در بسپار PPy است.

وجود اتم نیتروژن پدیده‌هایی را در طیف ضریب عبور الکترونی نانوسیم مولکولی به دنبال خواهد داشت. بدیهی است در رهیافت بستگی قوی و در غیاب پدیده‌هایی نظیر پراکندگی ناکشسان و عدم وجود آثار مغناطیسی، نظریهٔ لاندئورتوصیف درستی از ترابری تک ذره ارائه می‌نماید.

۲. فرمول‌بندی

برای توصیف ساختار نانوسیم پلی‌پیرول، هامیلتونی دستگاه را به شکل زیر می‌نویسیم

$$H = H_L + V_L + H_C + V_R + H_R , \qquad (۱)$$

که در آن $H_{L(R)}$، H_C و $V_{L(R)}$ به ترتیب هامیلتونی‌های نیم‌سیم چپ (راست)، ناحیه مرکزی و برهم‌کنش بین سیم مرکزی با هادی چپ (راست) هستند. $H_{L(R)}$ در تقریب بستگی قوی و نزدیک‌ترین همسایه‌ها به صورت زیر نوشته می‌شود [۴]

$$H_\alpha = \varepsilon_\alpha \sum_j c_j^+ c_j + \beta_\alpha \sum_j (c_{j+1}^+ c_j + h.c.), \qquad (۲)$$

که در آن β_α و ε_α به ترتیب انرژی‌های جایگاهی و پرش در زیر دستگاه‌های $\alpha = L,C,R$ هستند. همچنین $c_j^+(c_j)$ عملگر خلق (فنا) الکترونی در جایگاه اتم j ام است. هامیلتونی برهم‌کنش بین سیم مرکزی با هادی چپ (راست) را نیز می‌توان بر حسب انرژی پرش اتصال β_C به شکل زیر نوشت

$$V_{L(R)} = \beta_{CL(R)} c_{1(N)}^+ c_{0(N+1)} + \text{h.c.} \ , \qquad (۳)$$

تابع گرین تأخیری سیم مرکزی در حضور هادی‌های چپ و راست و اتصال‌ها به صورت زیر قابل محاسبه است [۵]

$$\left[\varepsilon I - H_C - \Sigma_L(\varepsilon) - \Sigma_R(\varepsilon)\right] G^R(\varepsilon) = I, \qquad (۴)$$

که در آن I، ε و $\Sigma_{L(R)}$ به ترتیب ماتریس یکانی، انرژی الکترون ورودی و خود انرژی سیم مرکزی به دلیل وجود نیم‌سیم‌های چپ (راست) هستند. $\Sigma_{L(R)}$ برای وقتی که نیم‌سیم یک زنجیرهٔ اتمی یک بعدی باشد، با توجه به انرژی پرش اتصال بین سیم مرکزی و هر نیم‌سیم (β_c)، چنین به دست می‌آید [۶ و ۷]

$$\Sigma_{L(R)} = \frac{\beta_c^2}{\beta_{L(R)}} e^{-ik_{L(R)}a}, \qquad (۵)$$

که در آن $k_{L(R)}$ عدد موج الکترونی و a ثابت شبکهٔ زنجیرهٔ اتمی هستند. در رژیم پاسخ خطی و پراکندگی همدوس الکترون در فرمول‌بندی لاندئور، رسانندگی الکترونی یک دستگاه مزوسکوپیک با ضریب عبور الکترونی T متناسب است. با توجه به اینکه ابتدا و انتهای سیم مرکزی به هادی‌ها متصل است، با استفاده از رابطهٔ فیشر- لی و با در نظر گرفتن تقریب نزدیکترین همسایه به شکل زیر نوشته می‌شود [۸]

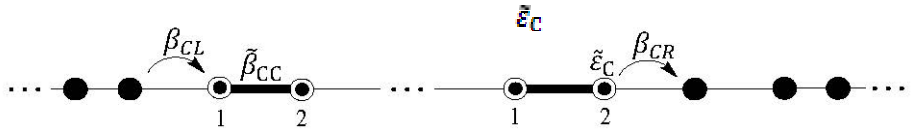
$$T(\varepsilon) = 4 \operatorname{Im}\Sigma_L \operatorname{Im}\Sigma_R \left|G_{1N}\right|^2, \qquad (۶)$$

که در آن G_{1N} درایهٔ سطر اول و ستون N ام ماتریس تابع گرین سیم مرکزی در حضور هادی‌ها است.

برای محاسبهٔ رسانش الکتریکی بسپار پلی‌پیرول، با توجه به روابط بالا، بهتر است آن را به‌صورت یک زنجیرهٔ یک بعدی نوشت. به طور کلی با روش بازبهنجارش می‌توان هامیلتونی یک سامانهٔ شبه یک بعدی مانند بسپار پلی‌پیرول که به دو الکترود سادهٔ یک بعدی متصل شده‌اند، به یک زنجیرهٔ یک بعدی با انرژی‌های جایگاهی و پرش وابسته به انرژی تقلیل داد. برای این منظور با توجه به شکل ۱، هر حلقهٔ پنج ضلعی را با یک پیوند خطی بهنجار شده جایگزین می‌کنیم که انرژی‌های

Archive of SID

www.SID.ir



شکل۲. یک بعدی شدن پلی‌پیرول و تبدیل به پلی‌استیلن مؤثر. منظور از اعداد ۱ و ۲ شماره جایگاه اتم‌های بازبهنجار شده است.

جایگاهی و پرش آن به شکل زیر محاسبه می‌شوند

$$\tilde{\varepsilon}_C = \varepsilon_C + \frac{\beta_{CN}^2}{\varepsilon-\varepsilon_N} + \frac{\beta_2^2(\varepsilon-\varepsilon_C)}{(\varepsilon-\varepsilon_C)^2-\beta_1^2},$$
$$\tilde{\beta}_{CC} = \frac{\beta_{CN}^2}{\varepsilon-\varepsilon_N} + \frac{\beta_1\beta_2^2}{(\varepsilon-\varepsilon_C)^2-\beta_1^2}, \quad (۷)$$

که در آن ε_C و ε_N به ترتیب انرژی‌های جایگاهی اتم‌های کربن و نیتروژن بوده و β_1، β_2 و β_{CN} به ترتیب انرژی‌های پرش برای پیوندهای یگانه و دوگانهٔ کربن-کربن و پیوند کربن- نیتروژن هستند.

بنابراین ساختار حلقوی پلی‌پیرول به یک ساختار سادهٔ شبه پلی‌استیلنی تبدیل می‌شود، ولی به قیمت اینکه انرژی‌های جایگاهی و پرش جدید به صورت پیچیده‌تر و تابع انرژی الکترون ورودی هستند. در این مورد اثر دو حلقهٔ پنج ضلعی با چهار انرژی جایگاهی $\tilde{\varepsilon}_C$ و دو انرژی پرش $\tilde{\beta}_{CC}$ بیان می‌شود که به‌صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است.

حال برای مورد بسپار ایده‌آل با طول بی‌نهایت، معادلهٔ شرودینگر در رهیافت بستگی قوی را برای یاختهٔ jام به صورت زیر نوشت

$$\begin{cases}(\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C)\psi_j^{(1)} - \beta_1\psi_{j-1}^{(2)} - \tilde{\beta}_{CC}\psi_j^{(2)} = 0,\\ (\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C)\psi_j^{(2)} - \beta_1\psi_{j+1}^{(1)} - \tilde{\beta}_{CC}\psi_j^{(2)} = 0,\end{cases} \quad (۸)$$

که در آن $\psi_j^{(1)}$ و $\psi_j^{(2)}$ توابع موج الکترونی برای جایگاه ۱ و ۲ در یاختهٔ jام در شکل ۲ است. با استفاده از قضیه بلوخ $(\psi_{j\pm1}^{(1,2)} = \exp(\pm ika)\psi_j^{(1,2)})$ می‌توان چگالی حالت‌ها به ازای واحد یکای یاخته را محاسبه نمود.

$$\mathrm{DOS}(\varepsilon) = \frac{|\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C|}{2\pi|\beta_1\tilde{\beta}_{CC}|\sqrt{1-\left(\frac{(\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C)^2-(\beta_1^2+\tilde{\beta}_{CC}^2)}{2\beta_1\tilde{\beta}_{CC}}\right)^2}}. \quad (۹)$$

با توجه به دامنهٔ چگالی حالت‌ها نیز محدودهٔ مجاز به صورت زیر تعیین می‌شود

$$-|\beta_1-\tilde{\beta}_{CC}| \le |\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C| \le |\beta_1+\tilde{\beta}_{CC}|. \quad (۱۰)$$

در بخش‌های بعدی با انجام محاسبات عددی بر پایهٔ فرمول‌بندی بالا، تأثیر عوامل مختلف از جمله طول بسپار و قدرت اتصال نیم‌سیم‌ها به آن را بر رسانش الکترونی آن مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

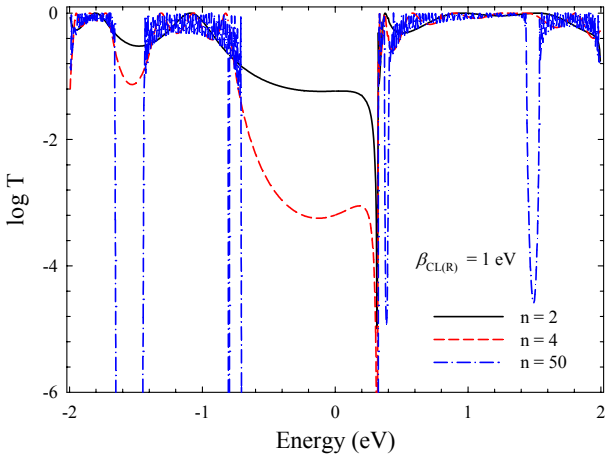
۳. بررسي اثر طول بر رسانش الکتریکي پلي‌پيرول

در این بخش به بررسی اثر طول بسپار PPy بر روی رسانش الکترونی و چگالی حالت‌های الکترونی سامانه در ناحیهٔ تشدیدی و تونل‌زنی می‌پردازیم. برای این منظور پارامترهای مورد نیاز را به این صورت انتخاب می‌کنیم که انرژی جایگاهی اتم‌های کربن و پرش پیوندهای یگانه و دوگانهٔ کربن-کربن به ترتیب $\varepsilon_C = 0$ و $\beta_1 = 0.8\ \mathrm{eV}$ و $\beta_2 = 1.2\mathrm{eV}$ در نظر گرفته شده است. همچنین انرژی جایگاهی اتم نیتروژن $\varepsilon_N = 0.2\mathrm{eV}$ و انرژی پرش پیوند کربن-نیتروژن $\beta_{CN} = 0.5\mathrm{eV}$ فرض شده است.

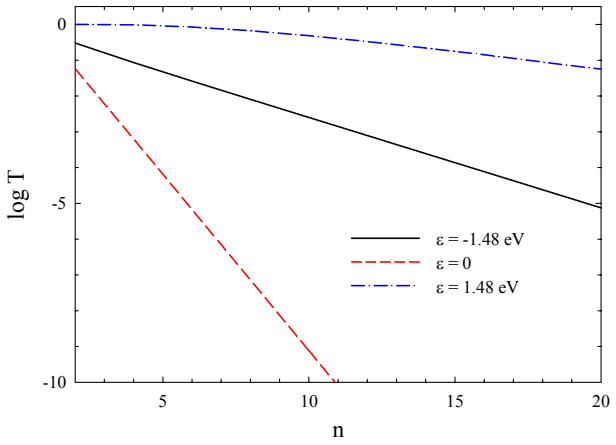
شکل ۳ لگاریتم ضریب عبور الکترونی یک ساختار PPy متناهی را که بین دو الکترود فلزی یک بعدی قرار گرفته، برای سه طول متفاوت نشان می‌دهد. با افزایش طول بسپار ناحیه‌های تشدیدی و تونل‌زنی بهتر نمایان می‌شود به گونه‌ای که برای مورد پنجاه حلقه‌ای $(n=50)$ چند گاف و درهٔ ضد تشدیدی در طیف رسانش پدیدار می‌شود. پدیدهٔ ضد تشدیدی که همان وجود دره‌های باریک در ناحیهٔ تشدیدی است، در واقع از تداخل ویرانگر تابع موج الکترونی در عبور از مسیرهای متفاوت در مولکول‌های حلقوی است [۹]. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش طول نانوسیم، ضریب عبور الکترونی در انرژی فرمی کاهش می‌یابد. همچنین دیده می‌شود که در نمودار ضریب عبور یک کاهش ناگهانی و پس از آن یک افزایش حول انرژی جایگاهی اتم نیتروژن وجود دارد که این پدیده، به پدیدهٔ

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۳. لگاریتم ضریب عبور الکترونی بسپار PPy به صورت تابعی از انرژی الکترون ورودی به ازای سه طول متفاوت. در اینجا انرژی جایگاهی، پیوندهای یگانه و دوگانه کربن- کربن به ترتیب $\varepsilon_C = ۰$ ، $\beta_۱ = ۰/۸\,eV$ و $\beta_۲ = ۱/۲eV$ و همچنین انرژی جایگاهی اتم نیتروژن $\varepsilon_N = ۰/۲eV$ و انرژی پرش کربن- نیتروژن $\beta_{CN} = ۰/۵eV$ در نظر گرفته شده است. برای هادی‌ها نیز $\varepsilon_{L(R)} = ۰$ و $\beta_{L(R)} = ۱eV$ قرار داده‌ایم.



شکل ۴. لگاریتم ضریب عبور الکترونی نانوسیم PPy برحسب طول بسپار برای چند مقدار متفاوت انرژی الکترون ورودی که با توجه به شکل ۳ در گاف‌های سامانه انتخاب شده‌اند. مقادیر مربوط به انرژی‌های جایگاهی و پرش سامانه همانند شکل ۳ هستند.

فانو رزونانس شناخته می‌شود [۱۰]. لازم به ذکر است که پدیدهٔ فانو رزونانس به علت وجود یک اتم غیر از اتم‌های کربن در سامانهٔ بسپاری رخ می‌دهد که در اینجا به علت وجود اتم نیتروژن در ساختار پلی‌پیرول است.

در شکل ۴ رفتار رسانش تونل‌زنی این سامانه را بر حسب طول بسپار در سه انرژی انتخاب شده در گاف‌های سامانه مورد بررسی قرار داده‌ایم. همان‌طور که مشاهده می‌شود قدر مطلق شیب منحنی برای گاف مرکزی بیشتر از گاف‌های سمت راست و چپ است و رفتار آن به خط راست نزدیک‌تر است. از این امر می‌توان نتیجه گرفت که هر چه اندازهٔ گاف انرژی بزرگ‌تر شود، تونل‌زنی الکترون سخت‌تر صورت می‌گیرد.

۴. بررسي اثر قدرت اتصال بسپار با هادي‌ها

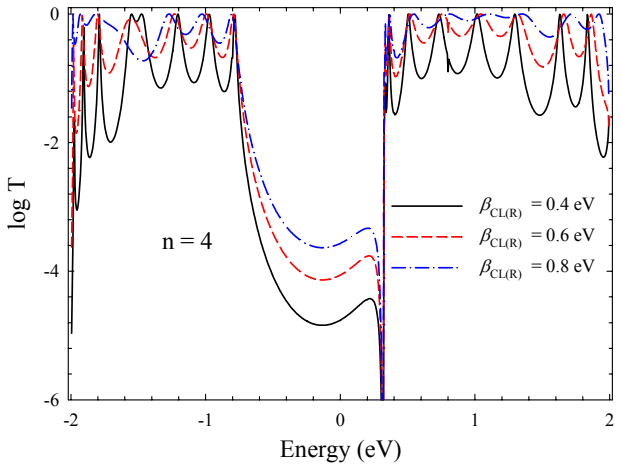
می‌توان برای یک بسپار PPy شامل چهار حلقه که با اتصال‌های مشابه به هادی‌های یکسان وصل شده‌اند، رفتار رسانش الکترونی را به ازای مقادیر مختلف انرژی پرش اتصال بررسی نمود. در شکل ۵ این رفتار به ازای سه مقدار ۰/۴eV، ۰/۶eV و ۰/۸eV مشاهده می‌شود. در ناحیه گاف انرژی همراه با افزایش انرژی پرش، رسانش الکترونی افزایش می‌یابد. همچنین در ناحیه تشدیدی که نمودار ضریب عبور، رفتاری نوسانی دارد، با کاهش انرژی پرش نانوسیم مرکزی با هادی‌ها، نوسانات با دامنه بلندتری اتفاق می‌افتد. به طور کلی برای تمام نانوساختارها که به دو هادی یک بعدی ساده متصل هستند، می‌توان گفت که با افزایش انرژی پرش اتصال‌ها مکان قله‌ها نسبت به انرژی‌های ویژهٔ نانو ساختار جابجا شده و پهنای آنها بیشتر می‌شود [۱۱].

۵. تغییرات رسانش الکتروني نسبت به انـرژي جایگـاهي نیتروژن

در این قسمت به بررسی اثر مقدار انرژی جایگاهی اتم نیتروژن بر رسانش الکترونی سامانه می‌پردازیم. در واقع این بررسی به این دلیل صورت می‌گیرد که اولاً میزان حساسیت رسانش به این پارامتر که ما آنرا به‌صورت تقریبی در نظر گرفتیم، روشن شود و ثانیاً ممکن است یک عامل شیمیایی با نیتروژن طوری پیوند برقرار کند که انرژی جایگاهی آنرا تغییر دهد. در شکل ۶ تغییرات رسانش چند بسپار با طول‌های مختلف برحسب انرژی جایگاهی مؤثر اتم نیتروژن که بازهٔ تغییرات آن را بین ۲eV− تا

Archive of SID

www.SID.ir

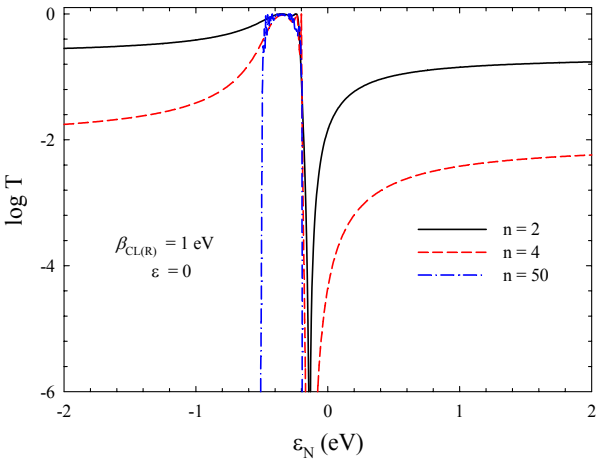


شکل ۵. لگاریتم ضریب عبور الکترونی یک بسپار PPy شامل چهار حلقه به صورت تابعی از انرژی برای سه مقدار متفاوت انرژی‌های پرش اتصال. مقادیر مربوط به انرژی‌های جایگاهی و پرش سامانه همانند شکل ۳ هستند.

۲eV در نظر گرفته‌ایم، در انرژی فرمی سامانه ترسیم شده است. در اینجا فرض کرده‌ایم که انرژی پرش اتصال‌ها همانند انرژی پرش در هادی‌ها هستند. با افزایش طول بسپار رسانش در انرژی فرمی در تمامی بازه انتخاب شدهٔ انرژی جایگاهی اتم نیتروژن - بجز ناحیهٔ کوچکی $(-۰/۵۵\text{eV} < \varepsilon < -۰/۲\text{eV})$ که رسانش تقریباً کامل است- کاهش می‌یابد. در ناحیه‌ای که رسانش مستقل از طول بسپار تقریباً کامل است، نوار انرژی سامانه طوری تغییر یافته است که انرژی فرمی سامانه در ناحیهٔ تشدیدی قرار گرفته است و باعث شده است که بسپار رفتار فلزی از خود نشان دهد. این نتیجه از نقطه نظر کاربردی برای طراحی یک نانو کلید پلیمری با تغییر عامل شیمیایی متصل به اتم نیتروژن مورد توجه است. نتیجه مهم دیگر که می‌توان از این نمودار گرفت حساسیت بالای رسانش نسبت به مقدار انرژی جایگاهی اتم نیتروژن (و پرش بین اتم‌های نیتروژن و کربن) است.

۶. نتیجه‌گیری

در این مقاله در رهیافت بستگی قوی و به روش تابع گرین رسانندگی الکترونی بسپار پلی‌پیرول (PPy) متصل به دو زنجیرهٔ یک بعدی نیمه متناهی مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا به روش بازبهنجارش بسپار را به یک زنجیرهٔ یک بعدی با



شکل ۶ . لگاریتم ضریب عبور الکترونی نانوسیمPPy به طول $n = ۴$ برای سه مقدار متفاوت انرژی‌های پرش اتصال. مقادیر مربوط به انرژی‌های جایگاهی و پرش سامانه همانند شکل ۳ هستند.

انرژی‌های جایگاهی و پرش بهنجارشدهٔ تابع انرژی الکترون ورودی تبدیل کردیم. سپس رسانش الکتریکی آنرا برای طول‌های مختلف بسپار و مقادیر متفاوت انرژی‌های پرش اتصال بسپار با هادی‌ها بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش طول بسپار، رسانش الکترونی در نواحی گاف‌های سامانه به صورت نمایی نسبت به طول کاهش می‌یابد و هر چه اندازهٔ گاف انرژی بزرگ‌تر شود، تونل‌زنی الکترون سخت‌تر صورت می‌گیرد. حول انرژی جایگاهی اتم نیتروژن $(\varepsilon = \varepsilon_N)$ یک کاهش و افزایش متوالی ناگهانی در رسانش دیده می‌شود که همان پدیده فانورزونانس به دلیل وجود اتم نیتروژن در ساختار پلی‌پیرول است. رسانش الکتریکی در انرژی فرمی سامانه، نسبت به مقدار انرژی جایگاهی اتم نیتروژن بسیار حساس است. می‌توان با اتصال یک عامل شیمیایی به اتم نیتروژن انرژی جایگاهی آنرا طوری تغییر داد که در انرژی فرمی سامانه، بسپار رفتار فلزی از خود نشان دهد. این نتیجه از نقطه نظر کاربردی برای طراحی یک نانو کلید پلیمری با تغییر عامل شیمیایی متصل به اتم نیتروژن مورد توجه است.

سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه شهرکرد قدردانی می‌شود.

Archive of SID

www.SID.ir

مراجع

1. M Wan, "*Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*", Tsinghua University Press, Beijing and Springer (2008).
2. S R Phillpot, D Baeriswyl, A R Bishop, and P S Lomdahl, *Phys. Rev.* B **35** (1987) 7533.
3. K Harigaya, Y Wada, and K Fesser, *Phys. Rev.* B **43** (1991) 4141.
4. M R Reed, C Zhou, C J Muller, T P Burgin, and J M Tour, *Science* **278** (1997) 252.
5. S Data, "*Electronic Transport in Mesoscopic Systems*", Cambrige, University Press, Cambrige (1997).
6. P W Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
7. M D Newns, *Phys. Rev*. **178** (1969) 1123.
8. D S Fisher, and P A Lee, *Phys. Rev*. B **23** (1981) 6851.
9. D Nozaki, H M Pastawski, and G Cuniberti, *New J. Phys*. **12** (2010) 063004.
10. T A Papadopoulos, I M Grace, and C J Lambert, *Phys. Rev*. B **74** (2006) 193306.
11. M Mardaani, and K Esfarjani, *Physica* E **25** (2004) 119.

Archive of SID

www.SID.ir